

auch bei  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>17)</sup>, dem ja keine d-Niveaus verfügbar sind. Bei rein elektrostatischer Bindung ergibt sich bevorzugt Schrägstellung der Ringe<sup>14)</sup>.

#### 5. EXPERIMENTELLES

Die vorliegenden IR-Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, ausgeführt. Die Substanzen wurden bis auf die Bi-Verbindung, die in Benzol vermessen wurde, alle unter  $\text{N}_2$ -Schutz in KBr-Preßlingen untersucht.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. HIEBER, Techn. Hochschule München, und Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER, Universität München, danke ich verbindlichst für großzügige Unterstützung und Überlassung von Institutsmitteln, insbesondere der IR-Geräte.

Herrn Dr. O. VOHLER, München, bin ich für die Aufnahme eines Teils der Spektren zu Dank verpflichtet.

<sup>17)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von S. SCHREINER.

## OTTO NEUNHOEFFER und VOLKMAR GEORGI

### Über in 2-Stellung äthynylsubstituierte N-Heterocyklen

### 2-Äthynyl-benzoxazol<sup>1)</sup>

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 14. November 1958)

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure spaltet unter der Einwirkung von Alkalien keinen Bromwasserstoff, sondern Brom ab. *N*-Methyl-chinolon, *N*-Methyl-chinoliniumjodid und *N,N'*-Dimethyl-benzimidazolon reagieren mit den Monometallverbindungen des Acetylen nicht. Dagegen gelang die Umsetzung von 2-Chlor-benzoxazol mit Acetylen-natrium zum 2-Äthynyl-benzoxazol.

In 2-Stellung äthynylsubstituierte Heterocyklen sind mit Ausnahme des 3-Äthynyl-pyrazols, das R. KUHN und K. HENKEL<sup>2)</sup> aus Diacetylen und Diazomethan darstellten, bis jetzt nicht beschrieben. Zwar glaubten A. EINHORN und E. CARLIER<sup>3)</sup> durch Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure mit wässrigem Alkalicarbonat das 2-Äthynyl-chinolin erhalten zu haben, jedoch konnten A. A. ALBERTS und G. B. BACHMANN<sup>4)</sup> diese Angaben nicht bestätigen. Sie erhielten aus der genannten Säure mit verschiedenen Alkalien stets  $\beta$ -Chinolyl-acrylsäure. Bei dieser Reaktion wird also kein Bromwasserstoff, sondern Brom abgespalten. Unsere Versuche mit schmelzendem Alkali bestätigen diese Ergebnisse<sup>5)</sup>. Aus der neu dargestellten  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure erhielten wir analog mit Alkalien verschiedener Konzentration und in verschiedenen Lösungsmitteln immer  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-acrylsäure<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Diplomarbeit V. GEORGI, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 549, 279 [1941].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2897 [1890].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1286 [1935].

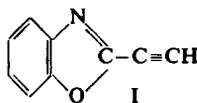
<sup>5)</sup> Zusammen mit EDITH RUSKE.

<sup>6)</sup> F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] 1952, 3197.

Infolge der Hartnäckigkeit dieser anomalen Reaktion<sup>7)</sup> scheint die Darstellung von in 2-Stellung äthynylsubstituierten N-Heterocyclen auf diesem Weg nicht möglich zu sein.

Die daraufhin unternommenen Versuche, beim Propiolsäure-[*o*-hydroxy-anilid] den Oxazolring zu schließen, führten unter den verschiedensten Bedingungen nur zur Harzbildung. Wir untersuchten daher die Umsetzung von *N*-Methyl-chinoliniumjodid, das nach M. FREUND<sup>8)</sup> mit Grignard-Verbindungen unter Bildung von in 2-Stellung substituierten *N*-Methyl-dihydrochinolinen reagiert, mit Acetylenmagnesiumbromid. Weiter ließen wir nach K. N. CAMPBELL und B. K. CAMPBELL<sup>9)</sup> dargestelltes Acetylen-lithium in flüss. Ammoniak auf *N*-Methyl-chinolon einwirken, wobei man nach dem Aufarbeiten ein 1-Methyl-2-äthynyl-chinoliniumsalz erwarten sollte. In beiden Fällen wurde trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Dasselbe negative Ergebnis wurde bei der Umsetzung von 1.3-Dimethyl-benzimidazol in Toluol mit Acetylen-lithium in flüss. Ammoniak erzielt. Die Monometallverbindungen des Acetylens zeigen also in diesen Fällen eine von den übrigen Organometallverbindungen abweichende Reaktionsfähigkeit<sup>7)</sup>.

Dagegen gelang dann die Darstellung des 2-Äthynyl-benzoxazols (I) durch Umsetzung von 2-Chlor-benzoxazol mit Acetylen-natrium in flüssigem Ammoniak. Die Verbindung siedet unzersetzt i. Vak. und gibt eine charakteristische Kupfer- und Silberverbindung.

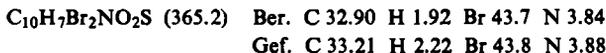


Beim Versuch, diese Reaktion auf das 2-Chlor-benzthiazol zu übertragen, wurden auch bei sehr verlängerter Reaktionszeit nur nicht trennbare Gemische von 2-Chlor-benzthiazol und 2-Äthynyl-benzthiazol erhalten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *α,β*-Dibrom-β-[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure

a) 10.3 g in dünner Schicht ausgebreitete β-[Benzthiazolyl-(2)]-acrylsäure und ein Schälchen mit 9 g Brom bringt man unter einer Glasglocke bei Raumtemperatur zur Einwirkung. Um evtl. gebildete Perbromide zu zerstören, erhitzt man das rotbraune Reaktionsprodukt mit 50 ccm Aceton, wobei es nahezu farblos wird. Ausb. 11.2 g (61.3 % d. Th.); Zers.-P. 211°.



b) 14.3 g Hydrobromid der β-[Benzthiazolyl-(2)]-acrylsäure setzt man mit 8 g Brom in 25 ccm Eisessig auf dem Dampfbad um. Nach 15 Min. beginnen sich farblose Kristalle abzuscheiden; nach 30 Min. wird abgekühlt. Das abgeschiedene Hydrobromid der α,β-Dibrom-β-[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure wird noch kurz mit Aceton erhitzt. Schmp. 184° (Zers.). Ausb. 14.5 g (65 % d. Th.).



*Propiolsäure-[o-hydroxy-anilid]*: Zu 5 g Propiolsäure-anhydrid in 50 ccm Äther werden unter lebhaftem Schütteln 9 g *o*-Amino-phenol in 50 ccm Äther gegeben. Nach 2tägigem

<sup>7)</sup> Theoretische Erläuterungen hierzu wurden auf Wunsch der Redaktion gestrichen.

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4666 [1904]; M. FREUND und L. RICHARD, ebenda 42, 1101 [1909]; M. FREUND und E. KESSLER, J. prakt. Chem. [2] 98, 233 [1918].

<sup>9)</sup> Proc. Indiana Acad. Sci. 50, 123 [1940]; C. A. 35, 5457 [1941].

Aufbewahren bei 0° werden 4 g (26.5 % d. Th.) [*o*-Hydroxy-phenyl-ammonium]-propiolat abfiltriert. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 144° (Zers.).

$C_7H_9NO_3$  (179.2) Ber. C 60.33 H 5.06 N 7.82 Gef. C 60.09 H 5.06 N 7.80

Der Äther wurde daraufhin verdampft, der Rückstand mit Äthanol befeuchtet und aus Wasser umkristallisiert. Das Propiolsäure-[*o*-hydroxy-anilid] bildet farblose Kristalle vom Schmp. 161°. Ausb. 5.5 g (41 % d. Th.).

$C_9H_7NO_2$  (161.1) Ber. C 67.07 H 4.38 N 8.69 Gef. C 47.11 H 4.52 N 8.77

*2-Äthynyl-benzoxazol (I)*: In ein Gefäß mit KPG-Rührer, Gaszuleitung und Einfüllstutzen, das sich in einem Dewar-Becher in Methanol/CO<sub>2</sub>-Kältemischung befindet, werden 200 ccm Ammoniak einkondensiert und bei -70° mit *Reinacetylen* gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von Acetylen werden dann 6 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Der so erhaltenen, farblosen Suspension von Acetylen-natrium läßt man unter starkem Rühren 12 g *2-Chlor-benzoxazol* zutropfen. Anschließend rührt man noch 1 Stde., gibt 100 ccm Äther zu und dampft das Ammoniak durch Entfernen der Kältemischung langsam ab. Der Rückstand wird unter Äther mit Wasser zersetzt und die wäßr. Schicht noch 3mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man das *2-Äthynyl-benzoxazol* als farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 108–109°, das bald erstarrt; Schmp. 36°. Ausb. 7.8 g (69.6 % d. Th.).

$C_7H_5NO$  (143.1) Ber. C 75.51 H 3.52 N 9.79 Gef. C 75.46 H 3.51 N 9.73

*Silberverbindung*: Farblose Kristalle.

$AgC_9H_4NO$  (250.0) Ber. C 43.20 H 1.61 N 5.60 Gef. C 42.67 H 1.73 N 5.76

*Kupferverbindung*: Gelbe Flocken.

$CuC_9H_4NO$  (205.7) Ber. N 6.81 Gef. N 6.83

## ALFRED SCHELLENBERGER und KURT WINTER

Untersuchungen zur Komplexchemie der Brenztraubensäure, III<sup>1)</sup>

### Struktur und Eigenschaften von Brenztraubensäure-Komplexen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 14. November 1958)

Brenztraubensäure besitzt in komplexer Bindung eine Reihe von Eigenschaften, die von der freien Säure nicht bekannt sind. So nimmt das Substitutionsvermögen gegenüber Halogen namentlich bei Gegenwart von guten Komplexbildnern beträchtlich zu. Im Falle der Jodsubstitution konnte die Abhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit von der Komplexstabilität bewiesen und damit ein Einblick in die Struktur der als Liganden fixierten Brenztraubensäuremoleküle gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, das Reaktionsverhalten der Brenztraubensäure (BTS) unter einem neuen Gesichtspunkt zu charakterisieren.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: A. SCHELLENBERGER und E. PODANY, Chem. Ber. 91, 1781 [1958].